

# PREPARASI DAN KARAKTERISASI KATALIS PEROVSKITE (La,Sr)MnO<sub>3+λ</sub>

Wuryaningsih Sri Rahayu

Staf Peneliti Puslitbang Kimia Terapan LIPI  
Kawasan PUSPIPTK - Serpong 15314

## INTISARI

Perovskite LaMnO<sub>3</sub> dan La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+λ</sub> disintesa berdasarkan metoda SOL-GEL dengan menggunakan logam-logam garam nitrat dengan komposisi tertentu. Etilen-glikol dan air dibandingkan sebagai pelarut garam-garam nitrat dalam proses pembuatan. Gel amorph didapatkan dengan memanaskan larutan campuran pada suhu 70-80°C, baik dengan sistem evaporasi vakum maupun dalam udara terbuka. Kristal perovskite diperoleh dari proses kalsinasi serbuk gel amorph, dan dikarakterisasi dengan difraksi sinar X, metoda BET, SEM dan analisa termik (TG-DTA). Ditinjau dari waktu proses dan sifat bahan, hasil yang diperoleh dari preparasi dengan menggunakan Etilen-glikol menunjukkan hasil yang relatif lebih baik dari pada pelarut air. Luas permukaan spesifik dari sampel dengan pelarut Etilen-glikol (26 m<sup>2</sup>/gr) lebih besar dari yang didapat dengan pelarut air (15 m<sup>2</sup>/gr.). Masa yang hilang dalam pembentukan serbuk kering sebesar 50 % (berat), yang terdiri dari air, senyawa organik dan senyawa nitrogen. Berdasarkan analisa struktur dengan XRD, kristal perovskite diperoleh pada suhu 600°C. Bentuk kristal yang diperoleh adalah rombohedrik dengan  $a = 7,7 \text{ \AA}$  dan  $\alpha = 90,39^\circ$ . Untuk reaksi oksidasi karbon monoksida, hidrokarbon dan partikulat motor Diesel, aktivitas perovskite sangat dipengaruhi oleh luas permukaan spesifik, struktur dan kadar ion Mn<sup>4+</sup>.

## ABSTRACT

The LaMnO<sub>3</sub> and La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+λ</sub> perovskites were synthesized base on sol-gel method using metal nitrates in required proportions. In the preparation, ethylene-glycol and water were used as the dissolving agents and comparison was made. The amorph gel was obtained from nitrate mixture solutions heated in a range 60-80°C, either under vacuum conditions in rotary evaporator or under normal pressure (atmospheric). Perovskite crystals were obtained

from calcination process of the amorph gel, and the product was further characterized by X-ray Diffraction analyzer, BET method, Scanning Electron Microscopy as well as Thermal analyzer (TG-DTA). With regard to the process and characterizations, the product obtained by using ethylene-glycol as the dissolving agent was relatively better than the one produced in aqueous condition. A specific surface area of the sample with ethylene-glycol as dissolving agent (26 m<sup>2</sup>/gr.) was wider than the sample prepared in aqueous solution (16 m<sup>2</sup>/gr.). The percentage of weight loss during the formation of perovskite powder was 50 %, it consisted of water, nitrogen and organic compounds. From the X-ray Diffraction analysis, the structure of the crystalline perovskite was obtained by calcination process at 600°C was rhombohedric with  $a = 7.7 \text{ \AA}$  and  $\alpha = 90.39^\circ$ . Oxidation reaction of Carbon Monoxide, Hydrocarbon and Particulate of Diesel Engine on these Perovskite was very much affected by specific surface area, structure and Mn<sup>4+</sup> ion.

## PENDAHULUAN

Sebagai katalis yang cukup potensial untuk oksidasi karbon monoksida (CO) dan hidrokarbon (seperti CH<sub>4</sub>), perovskite dengan formula ABO<sub>3</sub> banyak mendapat perhatian yang besar sebagai katalis aktif<sup>(1-5)</sup>. Pada umumnya, keaktifan perovskite sangat tergantung pada elemen-elemen yang terkandung di dalamnya, sehingga penelitian dalam hal memvariasikan elemen penyusun A dan B, seperti baik tanpa atau dengan substitusi antara elemen tanah jarang (La, Sr, Th) untuk elemen kation A dan logam transisi (Mn, Fe) untuk elemen kation B terus berkembang dengan tujuan untuk mendapatkan sebuah katalis yang aktif<sup>(3,4)</sup>. Perovskite mangan lantanit telah terbukti sebagai katalis aktif khusus untuk oksidasi hidrokarbon, misal CH<sub>4</sub><sup>(6)</sup>. Keaktifan katalis tersebut banyak berhubungan dengan sifat fisik dan kimia senyawa, seperti luas permukaan spesifik dan struktur kristal. Pada umumnya, sifat fisik dan



kimia tersebut sangat tergantung pada kondisi sintesa senyawa.

Metoda yang sering dipergunakan untuk pembuatan perovskite adalah suatu proses kristalisasi campuran dalam fasa padat atau cair dari senyawa oksida atau karbonat. Kelemahan metoda ini adalah: waktu yang diperlukan untuk preparasi cukup lama ( $> 15$  jam), homogenitas produk sangat rendah, suhu kristalisasi yang tinggi ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ ), sehingga luas permukaan spesifik produk relatif kecil ( $0,2-2,5 \text{ m}^2/\text{gr}$ )<sup>(3)</sup>. Dalam pengembangan proses pembuatan perovskite, metoda pengeringan beku (freeze drying)<sup>(7)</sup> dan metoda sol-gel<sup>(8)</sup> digunakan untuk memproduksi oksida logam kompleks  $\text{ABO}_3$  dalam bentuk partikel-partikel dengan diameter relatif kecil. Teknik-teknik ini telah terbukti kegunaannya sebagai cara untuk mendapatkan homogenitas yang tinggi baik dalam pencampuran bahan baku maupun hasilnya. Metoda lain yang dapat memberi hasil dengan homogenitas yang cukup

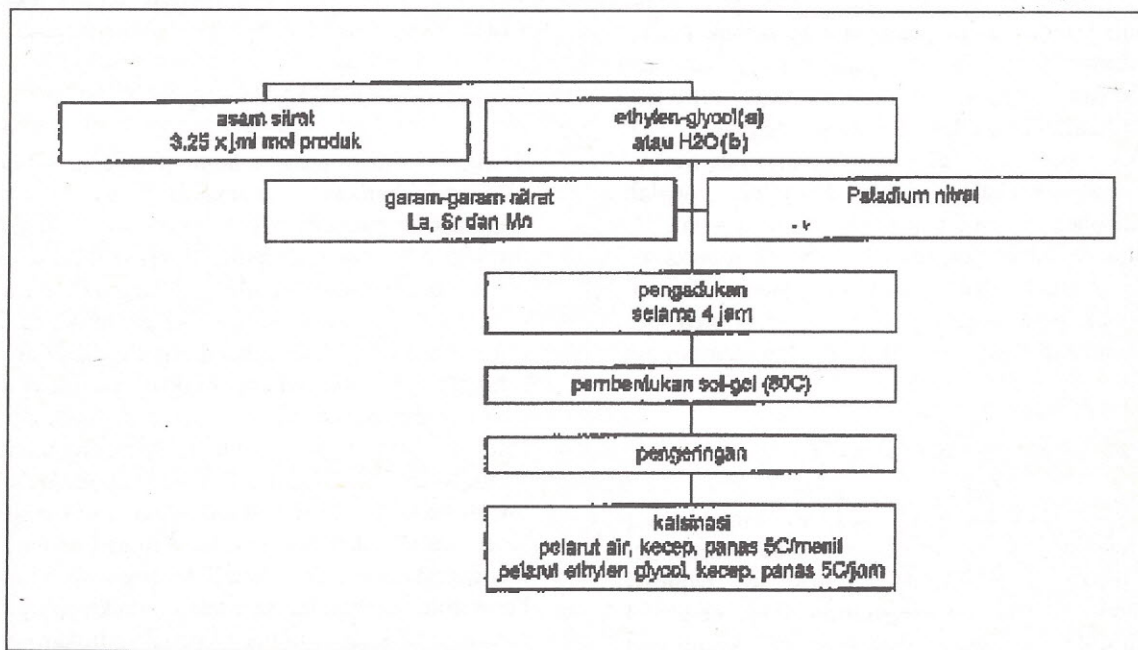
tinggi dan proses kalsinasi pada suhu yang relatif rendah ( $850^{\circ}\text{C}$ ) adalah dengan menggunakan logam-logam asetat, sebagai bahan baku, yang dilarutkan dalam air<sup>(9)</sup>. Luas permukaan spesifik yang dicapai dengan metoda ini adalah sebesar  $2,2-8,2 \text{ m}^2/\text{gr}$ .

Tujuan dari penelitian ini adalah membuat perovskite  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  dan  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$  dengan metoda sol-gel, yang menggunakan asam sitrat untuk pembentukan prekursor organik. Dua jenis pelarut pembanding yang digunakan sebagai salah satu parameter untuk menentukan hasil akhir adalah Etilen-glikol dan air. Dekomposisi termik senyawa-senyawa yang terkandung dianalisa dengan metoda termogravimetri. Luas permukaan spesifik dianalisa dengan metoda Brunauer-Emmet-Teller dengan menggunakan nitrogen sebagai gas absorpsi. Struktur fasa perovskite dikontrol dengan Diffraksi sinar X (XRD).

Cara yang digunakan dalam preparasi prekursor amorph perovskite adalah metoda sol-gel dengan menggunakan larutan Etilen-glikol atau air. Skema proses pembuatan seperti terlihat dalam Gambar 1.

## METODOLOGI

### Preparasi prekursor amorph



Gambar 1. Skema pembuatan prekursor Perovskite dengan pelarut (a) Etilen-glikol dan (b) air



Untuk memudahkan penulisan dan pembacaan formula umum dari perovskite, contoh yang dianalisa mengikuti notasi sebagai berikut:



dimana:

A dan A' : logam-logam tanah jarang, dalam penelitian ini yang dipakai Lantanum dan Stronsium.

B : logam-logam transisi, dalam penelitian ini menggunakan :

x : komposisi/kandungan kation A dalam senyawa

y : komposisi/kandungan kation B dalam senyawa

$\phi$  : kekurangan kation dari elemen B yang timbul akibat substitusi dalam elemen B dengan kuantitas yang tidak cukup

$\lambda$  : nilai positif dan negatif dari oksigen.

### Sintesa dengan pelarut Etilen-glikol

Kuantitas kation-kation penyusun senyawa yang dibutuhkan diambil berdasarkan perhitungan secara teoritis untuk mendapatkan produk akhir sebesar 0,05 mol. Komponen-komponen tersebut dilarutkan dalam larutan Etilen-glikol dan asam sitrat. Pembentukan gel terjadi dengan memanaskan larutan tersebut pada suhu antara 60-80°C. Tahap ini memegang peranan penting untuk mendapatkan produk akhir yang homogen, sehingga diperlukan kondisi operasi yang cukup teliti, terutama dalam proses pemanasan, sampai terbentuknya polimerisasi dari bentuk gel. Gel dipindahkan ke dalam cawan porselain, dipanaskan dalam kondisi tekanan normal (udara terbuka) sampai terbentuk prekursor padat. Untuk mendapatkan senyawa aktif perovskite, prekursor padat tersebut dikalsinasi pada temperatur, waktu dan atmosfer tertentu.

### Sintesa dengan pelarut H<sub>2</sub>O

Senyawa nitrat dari setiap kation penyusun dimasukkan ke dalam larutan asam sitrat dan air. Proses pelarutan dibantu dengan pengadukan magnetik. Pembentukan gel terjadi dalam proses penguapan larutan tersebut dalam evaporator vakum berputar pada suhu 60-80°C. Hasil lalu disimpan dalam oven pada suhu

120°C selama  $\pm$  12 jam, untuk mendapatkan prekursor padat dan kemudian dilakukan proses kalsinasi untuk mendapatkan kristal perovskite.

### Kristalisasi

Prekursor padat hasil sintesa dengan etilen-glikol dibakar dengan kecepatan pemanasan sebesar 5°C/menit dengan lingkungan kondisi udara. Sedangkan, prekursor hasil sintesa dengan menggunakan air sebagai pelarut, dipanaskan perlahan-lahan dengan kecepatan 5°C/jam, dalam kondisi atmosfer inert (nitrogen) sampai pada suhu 450°C dan diteruskan dalam kondisi udara sampai temperatur yang diinginkan

### Karakterisasi hasil

#### Analisa struktur

Identifikasi struktur kristalin dari hasil yang berbentuk serbuk dilakukan dengan difraksi sinar X dengan menggunakan sebuah antikatoda dari tembaga ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Spektra XRD diamati dalam fungsi  $2\theta$  dari 10° sampai 80° dengan deviasi sebesar 0,3°. Setiap hasil analisa dikoreksi dengan alumina- $\alpha$ . Indeksasi spektra dari produk dilakukan berdasarkan data-data dari ASTM yang terdapat dalam DIFFRAC-Socabim/Siemens. Karakteristik bentuk perovskite dianalisa dengan "Scanning Electron Microscopy" dari JEOL JSM 840.

#### Analisa termik

Analisa termik dilakukan dengan menggunakan sebuah "micro-balance" yang bekerja simultan antara TGA-DTA (Setaram TG-DTA 92). Fungsi analisa termogravimetri adalah sebagai pengukur kehilangan berat, sedangkan analisa termo differensial dilakukan untuk melihat perubahan bentuk struktur.

#### Luas permukaan spesifik

Karakterisasi luas permukaan dilakukan dengan menggunakan metoda BET dengan adsorpsi nitrogen menggunakan Quanta Chrome model Quantasorb.

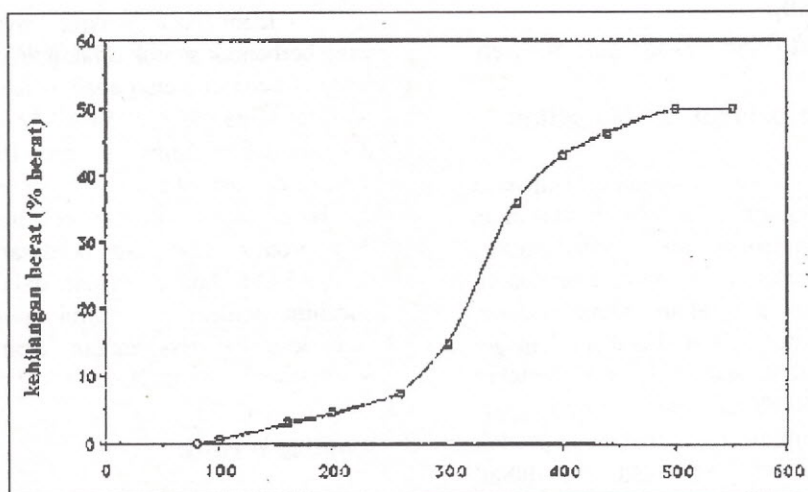


## HASIL DAN DISKUSI

### Dekomposisi termik prekursor

Pengamatan tentang dekomposisi termik prekursor dengan TG-DTA dilakukan untuk mendapatkan proses simulasi selama kristalisasi. Perubahan dari kehilangan berat contoh yang terdekomposisi selama pembakaran dalam tungku akan sebanding atau sesuai dengan hasil yang didapat dengan analisa gravimetri, dan tidak merubah formula yang diinginkan. Ada kemungkinan akan timbul suatu perbedaan kecil antara kehilangan berat nyata dan kehilangan berat hasil prediksi (simulasi) yang dimenunjukkan jumlah air yang diasosiasikan teradsorpsi oleh prekursor. Hal tersebut seperti yang telah dibuktikan oleh DJ. Anderson<sup>(10)</sup>. Untuk mengamati perubahan

kehilangan masa dari prekursor  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  dan  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$  dilakukan proses simulasi dengan menggunakan metoda termogravimetri dibawah lingkungan nitrogen dengan kecepatan pemanasan  $5^\circ\text{C}/\text{jam}$ . Hasil analisa disajikan dalam bentuk kurva kehilangan berat seperti dalam Gambar 2 dan 3. Dari kedua gambar tersebut di atas dapat terlihat bahwa prekursor  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  dan  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$  mengalami kehilangan masa  $\pm 50\%$  dari berat awal. Persentase kehilangan masa tersebut kemungkinan merupakan berat dari senyawa organik yang terkandung dalam prekursor yang menguap selama proses pemanasan. Hal yang serupa terjadi dan sesuai dengan hasil analisa dari MSG Baythoun dan FR Sale<sup>(11)</sup> dalam proses sintesa perovskite dengan pelarut air.



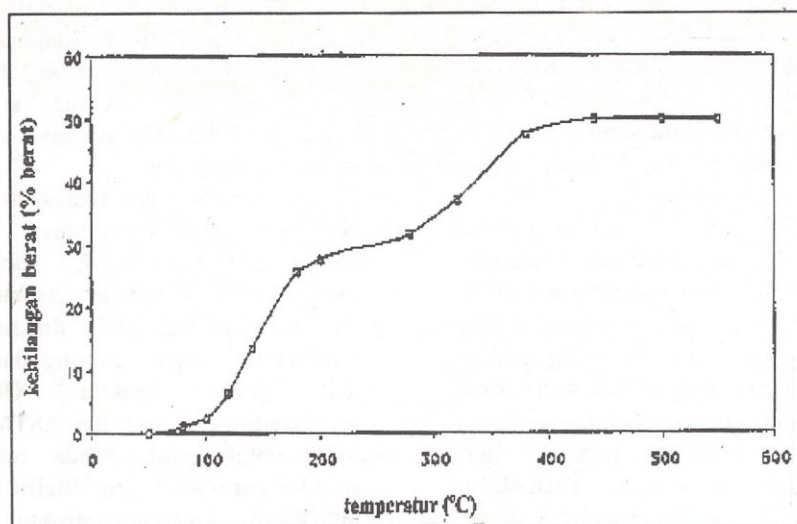
Gambar 2. Kurva kehilangan masa dalam fungsi suhu untuk  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ .

Kurva dalam Gambar 2 dapat dibagi menjadi dua daerah utama kehilangan masa yaitu antara  $150-200^\circ\text{C}$  yang dapat diasumsikan sebagai proses penguapan air dan ion-ion  $\text{NO}_3^-$  dan antara  $300-400^\circ\text{C}$  merupakan proses eliminasi sisa nitrat dan kompleks nitrat-sitrat. Sedangkan, mulai dari  $400^\circ\text{C}$  terdapat sedikit penurunan berat yang diperkirakan sebagai daerah dimana terbakarnya sisa karbon.

Kurva dari Gambar 3 dapat dibagi menjadi 3 daerah utama. Daerah pertama antara  $100-200^\circ\text{C}$ , terjadi eliminasi ion-ion nitrat dan

$\text{H}_2\text{O}$ . Eliminasi ion-ion sitrat berlangsung antara  $200-400^\circ\text{C}$ . Tahap ketiga, mulai  $400^\circ\text{C}$  sampai  $500^\circ\text{C}$  diperkirakan merupakan daerah dekomposisi  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Prediksi adanya  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  dikaitkan dari hasil analisa difraksi sinar X (lihat sub Indeksasi) yang mana sesuai juga dengan hasil analisa dari MSG Baythoun dan FR Sale<sup>(11)</sup> untuk perovskite yang mengandung kation stronsium dimana dekomposisi  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  terjadi pada temperatur di atas  $400^\circ\text{C}$ .





Gambar 3. Kurva kehilangan masa dalam fungsi suhu untuk  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$

### Pengaruh pelarut pada tahap sintesa

Jenis pelarut yang diamati dalam sintesa perovskite adalah Etilen-glikol dan air. Dari hasil pengamatan selama preparasi memperlihatkan bahwa penggunaan pelarut air mempunyai beberapa kelemahan dibandingkan dengan pelarut Etilen-glikol. Ditinjau dari proses pembuatan, sintesa dengan pelarut air memerlukan waktu yang cukup lama, karena kenaikan temperatur sampai  $450^{\circ}\text{C}$  tidak boleh

lebih dari  $5^{\circ}\text{C}/\text{jam}$  pada kondisi atmosfer inert/nitrogen dan yang dilanjutkan dengan kondisi udara sampai temperatur yang diinginkan. Sedangkan sintesa dengan Etilen-glikol, waktu relatif lebih cepat, karena dalam proses kalsinasi, kecepatan pemanasan sebesar  $5^{\circ}\text{C}/\text{menit}$  dan hanya dalam kondisi udara terbuka. Akibat dari kondisi tersebut luas permukaan sampel yang diperoleh dengan pelarut Etilen-glikol lebih besar dari pelarut air (Tabel 1).

Tabel 1 Luas permukaan spesifik  $\text{LaMnO}_3$  pada beberapa temperatur kalsinasi yang dipreparasi dengan Etilen-glikol atau air sebagai pelarut.

sampel	luas permukaan spesifik ( $\text{cm}^2/\text{gr.}$ )			
	T kalsinasi (Etilen-glikol)		T kalsinasi (air)	
	600 ( $^{\circ}\text{C}$ )	900 ( $^{\circ}\text{C}$ )	600 ( $^{\circ}\text{C}$ )	900 ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{LaMnO}_{3+\lambda}$	26,40	4,89	16,05	4,92
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_{3+\lambda}$	25,16	4,72	16,45	5,28
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_{3+\lambda}$	26,65	5,85	14,57	5,04

Ketidak-untungan proses ini juga teramati karena seringkali terjadi peledakan/pecahnya "tube furnace" pada proses pengeringan jika kondisi kenaikan suhu tidak terkontrol. Hal tersebut diperkirakan oleh kandungan nitrat dalam prekursor amorph masih terlalu tinggi dimana nitrat-nitrat tersebut akan menguap selama proses pemanasan, yang

menyebabkan tekanan dalam furnace menjadi tinggi. Selain itu dapat diperkirakan juga karena proses pembentukan sol-gel kurang sempurna atau proses pencampuran kurang homogen. Seperti telah dijelaskan oleh Pechini<sup>(12)</sup> bahwa penambahan Etilen-glikol dalam pembuatan prekursor mangan lantanit dapat membuat homogenitas produk lebih tinggi dan reaksi



polimerisasi antara sitrat dan nitrat terjadi pada suhu yang relatif rendah (60-80°C). Keadaan tersebut berbeda dengan preparasi menggunakan Etilen-glikol, dimana proses penguapan menggunakan cawan porselain yang dipanaskan didalam udara terbuka. Sehingga, penghilangan NO<sub>3</sub> diperkirakan lebih sempurna.

Dari hasil pengamatan luas permukaan spesifik terlihat bahwa pada temperatur kalsinasi yang sama yaitu 600°C, luas permukaan spesifik yang relatif besar ( $\pm 25 \text{ m}^2/\text{gr}$ ) diperoleh dari sampel yang dipreparasi dengan menggunakan Etilen-glikol dibanding dengan luas permukaan spesifik sampel yang diperoleh pelarut air ( $\pm 16 \text{ m}^2/\text{gr}$ ). Kenaikan temperatur kalsinasi dari 600°C ke 900°C menyebabkan luas permukaan spesifik mengalami penurunan sebesar  $5 \text{ m}^2/\text{gr}$ . Beberapa contoh hasil yang dianalisa terangkum dalam Tabel 1. Dari pengamatan ini dapat diambil suatu kesimpulan bahwa metoda sol-gel dengan pelarut etilen-glikol lebih menguntungkan sehingga cara tersebut akan dipakai sebagai metoda untuk membuat sampel-sampel selanjutnya.

### Struktur kristal perovskite

Pembentukan kristal-kristal perovskite dikontrol dari hasil analisa spektra difraksi sinar X (XRD). Pengamatan dilakukan mulai dari kondisi proses pada temperatur 500°C. Secara umum, perovskite yang terkalsinasi pada suhu dibawah 600°C masih dalam kategori amorph<sup>(3-4)</sup>. Pada temperatur 600°C, spektra analisa XRD menunjukkan puncak-puncak yang cukup tajam (Gambar 4) mengindikasikan bahwa produk terkristalisasi sempurna. Hasil yang didapat setelah proses kristalisasi pada temperatur 600°C berupa serbuk dengan partikel

### LaMnO<sub>3+λ</sub>

Setelah proses kalsinasi pada temperatur 600 dan 900°C, kristal Perovskite dapat teridentifikasi secara sempurna dengan analisa spektra difraksi sinar X. Hasil indeksasi puncak menyatakan bahwa struktur sampel adalah rombohedral, dengan parameter *a* adalah 7,763 Å dan 7,762 Å dan  $\alpha$  adalah 90,13° dan 90,39° masing-masing untuk produk yang terkalsinasi pada suhu 600°C dan 900°C. Indeksasi dari spektra difraksi sinar

yang berukuran diameter lebih kurang 10 µm, seperti yang terlihat dalam Gambar 5a. Sedangkan dalam Gambar 5b memberikan gambaran bahwa semua komponen yang terkandung didalam senyawa perovskite dapat terdeteksi sempurna.

Seperti telah dijelaskan bahwa struktur perovskite pada umumnya adalah kubik, tetragonal, monoklinik, ortorombik dan rombohedral. Penentuan struktur dapat dilihat dari hasil analisa XRD, dimana *d*<sub>obs</sub> (*d* yang terobservasi) dapat dihitung dari  $2\theta_{\text{obs}}$  (absis dari grafik spektra XRD). Dengan membandingkan data dari ASTM index no 48 - 1100 untuk jenis oksida mangan lantanit, struktur perovskite yang diteliti merupakan atau mendekati kategori struktur rombohedral, dimana *a*=*b*=*c* dan  $\alpha=\beta=\delta$

Dari harga parameter (*hkl*) awal yang terdapat dalam Tabel 2 dan 3, *d*<sub>hit</sub> (*d* yang terhitung) dapat dihitung dari rumus dibawah ini :

$$\frac{1}{d_{\text{hit}}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

*h*, *k* dan *l* : posisi bidang sesuai dengan sumbu-sumbu ordinat *x*, *y* dan *z*

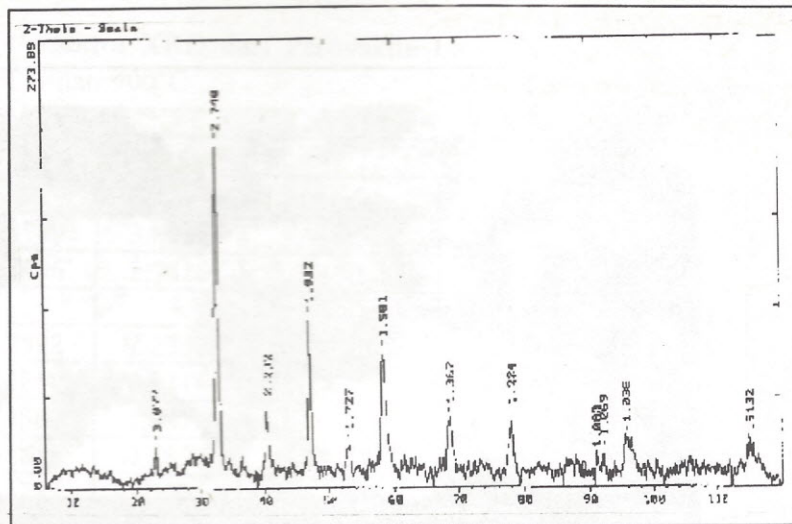
*a* dan *c* : sisi bidang dari bentuk struktur (karena asumsi rombohedral, maka *a* = *b*)

Dengan membandingkan harga-harga *d*<sub>obs</sub> dan *d*<sub>hit</sub>, dapat diambil kesimpulan bahwa hasil prediksi struktur adalah sempurna. Walaupun terdapat sedikit perbedaan, hal tersebut hanya merupakan kesalahan dari peralatan, karena perbedaan tersebut lebih kecil dari harga deviasi presisi alat (0,3°).

X dari beberapa sampel terlihat dalam Tabel 2 dibawah ini.

Untuk memperkuat hasil identifikasi secara sederhana tersebut, hasil pengamatan dapat dibandingkan dengan data literatur sebagai berikut : berdasarkan pernyataan Wold and Arnett<sup>(13)</sup> bahwa senyawa LaMnO<sub>3+λ</sub> yang mempunyai kadar Mn<sup>4+</sup> lebih dari 20% mempunyai struktur rombohedral, sedangkan, hasil analisa dalam pustaka<sup>(14)</sup>, dengan produk yang sama, perovskite LaMnO<sub>3+λ</sub> yang terkalsinasi pada 600°C dan 900°C mempunyai kandungan Mn<sup>4+</sup> sebesar 56.4% dan 33.3%<sup>(14)</sup>.





Gambar 4. Tipe diagram XRD Perovskite yang berstruktur rombohedral (ASTM 48 - 1100)

Tabel 2. Indeksasi spektra XRD dari Perovskite  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  yang dikalsinasi pada suhu  $600^\circ\text{C}$  dan  $900^\circ\text{C}$

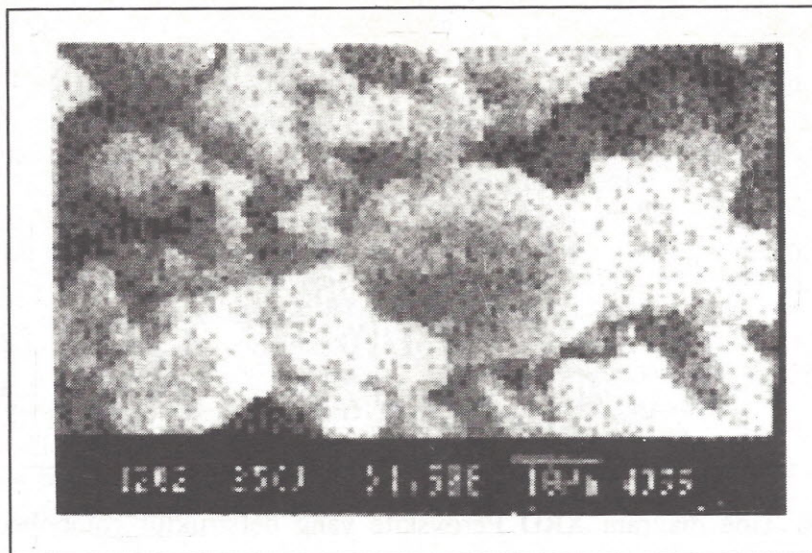
hkl	kalsinasi $600^\circ\text{C}$			kalsinasi $900^\circ\text{C}$		
	d hit.	d obs.	intensitas	d hit.	d obs.	intensitas
0 0 2	3,8817	3,8747	46	3,8810	3,8834	45
2 0 -2	2,7548	2,7486	99	2,7538	2,7467	100
2 2 0	2,7383	2,7384	100			
2 2 -2	2,2411	2,2411	43	2,2433	2,2432	55
4 0 0	1,9409	1,9353	53	1,9406	1,9411	56
4 2 -2	1,5846	1,5858	51	1,5854	1,5876	50
4 2 2	1,5798	1,5822	51			
4 0 -4				1,3769	1,3750	30
4 4 0	1,3692	1,3700	30	1,3651	1,3645	25
6 0 2	1,2302	1,2310	30	1,2299	1,2303	25
6 2 0	1,2258	1,2232	35	1,2243	1,2250	20
parameter struktur	rombohedral $a = 7,763 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,13^\circ$			rombohedral $a = 7,762 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,39^\circ$		

#### $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$

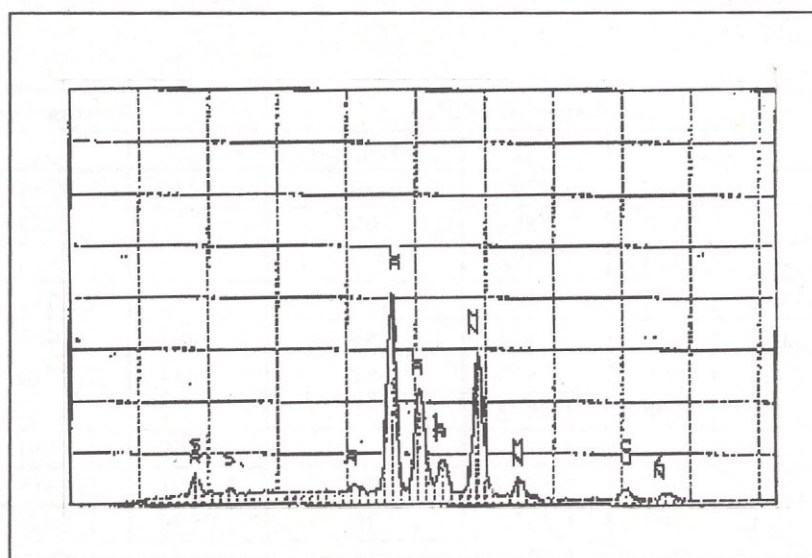
Dengan perlakuan yang sama dengan analisa  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ , indeksasi terhadap  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$  dilakukan juga untuk bentuk produk setelah mengalami proses kalsinasi pada temperatur  $600^\circ\text{C}$  dan  $900^\circ\text{C}$ . Tabel 3 menggambarkan identifikasi parameter-

parameter kristalografi perovskite  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$ . Hasil analisa menunjukkan bahwa tidak terlihat pengaruh termik dalam mengklasifikasikan struktur perovskite, dalam hal ini tetap merupakan bentuk rombohedral dengan parameter sebesar  $a = 7,7 \text{ \AA}$  dan  $\alpha = 90,34^\circ$ .





(a)



(b)

Gambar 5. Analisa "Scanning Electronic Microscopy" dari  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_{3+\lambda}$  yang terkristalisasi pada  $600^{\circ}\text{C}$ . (a) ilustrasi bentuk partikel (foto diperbesar 1500 x) dan (b) spektra partikel secara umum (menunjukkan komponen kation penyusun : La, Sr dan Mn)



Tabel 3 Indeksasi spektra XRD dari Perovskite  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$  yang dikalsinasi pada suhu  $600^{\circ}\text{C}$  dan  $900^{\circ}\text{C}$

hkl	kalsinasi $600^{\circ}\text{C}$			kalsinasi $900^{\circ}\text{C}$		
	d <sub>hit.</sub>	d <sub>obs.</sub>	intensitas	d <sub>hit.</sub>	d <sub>obs.</sub>	intensitas
0 0 2	3,8739	3,8834	45	3,8830	3,8834	45
2 0 -2	2,7456	2,7426	100	2,7520	2,7549	99
2 2 0				2,7359	2,7401	100
2 2 -1	2,2392	2,2352	45	2,2455	2,2432	40
2 2 2	2,2234	2,2116	45			
4 0 0	1,9369	1,9472	55	1,9387	1,9411	50
4 2 -2	1,5818	1,5839	50	1,5885	1,5876	50
4 2 2	1,5738	1,5765	50			
4 0 -4	1,3728	1,3724	50	1,4760	1,3763	45
4 4 0				1,3679	1,3680	30
6 0 2	1,2228	1,2237	35	1,2285	1,2280	36
parameter struktur	rombohedralik a = 7,748 Å $\alpha = 90,34^{\circ}$			rombohedralik a = 7,7632 Å $\alpha = 90,34^{\circ}$		

#### Pengaruh substitusi sebagian dalam elemen La oleh kation Sr

Dengan indeksasi seperti tersebut di atas, Tabel 4 menggambarkan rangkuman perhitungan parameter-parameter kristalografi dari beberapa sampel. Dalam Tabel 4 terlihat bahwa temperatur kalsinasi dan substitusi kation

Strontium ke dalam sistem  $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$  berpengaruh terhadap parameter a dan  $\alpha$ . Jika kation lantanum disubstitusi sebagian (20%) dengan kation strontium baik menjadi  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$  maupun  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}\text{O}_{3+\lambda}$  terjadi suatu penurunan nilai parameter kristalografi a dari 7,763 Å menjadi 7,746 Å.

Tabel 4. Parameter a dan  $\alpha$  dari kristal perovskite  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_{3+\lambda}$ .

sampel	kalsinasi $600^{\circ}\text{C}$		kalsinasi $900^{\circ}\text{C}$	
	a (Å)	$\alpha (^{\circ})$	a (Å)	$\alpha (^{\circ})$
$\text{LaMnO}_{3+\lambda}$	7,763	90,13	7,762	90,39
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$	7,748	90,34	7,763	90,34
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}\text{O}_{3+\lambda}$	7,746	90,16	-	-

Untuk melengkapi data pengaruh substitusi strontium, perovskite  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$  dan  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}\text{O}_{3+\lambda}$  diaplikasikan pada reaksi oksidasi karbon monoksida<sup>(16)</sup>, hidrokarbon<sup>(16)</sup> dan partikulat<sup>(14)</sup> dari motor Diesel. Parameter yang dipakai pada uji coba

adalah temperatur pada konversi CO (50 %), HC (50%) dan partikulat (60%) (Tabel 5). Dari analisa temperatur konversi karbon monoksida (CO), hidrokarbon (CH) dan partikulat (C), diketahui bahwa perovskite  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}\text{O}_{3+\lambda}$  terlihat lebih aktif dari



pada  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$ , hal ini terlihat dari temperatur  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_{3+\lambda}$  lebih kecil dari temperatur  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$ . Seperti halnya reaksi oksidasi amoniak<sup>(15)</sup>, aktifitas perovskite

dalam penelitian ini juga dipengaruhi oleh kadar  $\text{Mn}^{4+}$ , dimana aktifitas naik dengan turunnya kadar  $\text{Mn}^{4+}$ .

Tabel 5. Aktifitas  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$  dan  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_{3+\lambda}$  pada reaksi oksidasi karbon monoksida, hidrokarbon<sup>(16)</sup> dan partikulat motor Diesel<sup>(14)</sup>.

Sampel	kadar $\text{Mn}^{4+}$ (%)	temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )		
		konversi CO (50%)	konversi HC (50%)	konversi partikulat (50%)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\lambda}$	56,4	400	365	480
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_{3+\lambda}$	26,2	380	355	460

Berdasarkan uraian di atas dapat diambil kesimpulan bahwa substitusi sebagian dengan kation Sr dalam kation La berpengaruh terhadap aktifitas katalitik yang mana hal tersebut berhubungan dengan struktur kristalografi maupun kadar  $\text{Mn}^{4+}$ .

#### Pengaruh jari-jari ionik unsur

Dalam upaya untuk meyakinkan hasil-hasil diatas, analisa struktur sistem perovskite yang dipelajari dalam makalah ini dapat ditentukan secara teoritis dengan perhitungan faktor Goldschmidt<sup>(4)</sup>. Secara umum, faktor Goldschmidt dipakai dalam menentukan geometrik yang dapat memberikan ide dalam

penentuan struktur kristalisasi perovskite yang dihitung atas dasar diameter ionik dari kation-kation pendukungnya (La, Sr, Mn dan O). Definisi faktor Goldschmidt secara empiris adalah sebagai berikut :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2(r_B + r_O)}}$$

dimana t: faktor toleransi;  $r_A$ ;  $r_B$  dan  $r_O$  : jari-jari ionik kation A, kation B dan oksigen.

Untuk sistem perovskite yang dipelajari  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$  ini, beberapa jari-jari ionik pendukung dapat dilihat dalam Tabel 6 dibawah ini.

Tabel 6. Jari-jari ionik dari beberapa unsur yang dihitung berdasarkan unsur flour  $F=1.19$   
Å

Kation-kation A		Kation-kation B		Oksigen	
$\text{La}^{3+}$	1,46 Å	$\text{Mn}^{3+}$	0,72 Å	$\text{O}^{2-}$	1,26 Å
$\text{Sr}^{2+}$	1,58 Å	$\text{Mn}^{4+}$	0,68 Å		

Berdasarkan data tersebut, faktor Goldschmidt untuk senyawa  $\text{LaMnO}_3$  dalam penelitian ini dapat dihitung yaitu sebesar 0,97. Faktor ini sesuai dengan pernyataan TEJUCA<sup>(4)</sup> bahwa struktur dengan  $0,9 < t < 1$  mempunyai sistem rombohedral. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa sistem perovskite yang dianalisa tersebut mempunyai struktur

rombohedral dimana struktur tersebut sesuai dengan observasi dari analisa difraksi sinar X.

Di sisi lain, dari indeksasi spektra sinar X terlihat bahwa sistem perovskite yang mengalami substitusi sebagian dengan Sr menunjukkan adanya jejak spektra  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Terbentuknya senyawa tersebut dapat dijelaskan dari besaran ionik tersebut. Jari-jari ionik strontium (1,58 Å) lebih besar dari pada jari-jari



unsur lantanum (0,68 Å), sehingga mensubstitusi sebagian kation stronsium ke dalam sistem tidak mudah.

## KESIMPULAN

Dari hasil pengamatan yang telah diuraikan diatas, beberapa kesimpulan dapat dituliskan sebagai berikut:

1. Masa yang hilang dalam pembentukan serbuk kering perovskite  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_{3+\lambda}$  sebesar  $\pm 50\%$  yang terdiri dari air, nitrat dan nitrat-sitrat
2. Penggunaan Etilen-glikol sebagai pelarut garam logam penyusun senyawa perovskite lebih efektif dari  $\text{H}_2\text{O}$  ditinjau dari proses preparasi dan luas permukaan spesifik.
3. Luas permukaan spesifik perovskite  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_{3+\lambda}$  yang diperoleh dengan menggunakan Etilen-glikol dan proses kalsinasi pada temperatur  $600^\circ\text{C}$  dalam lingkungan udara adalah sebesar  $26 \text{ m}^2/\text{gr}$ . Pada kondisi yang sama, perovskite yang dihasilkan dengan menggunakan air sebagai pelarut mempunyai luas permukaan spesifik sebesar  $16 \text{ m}^2/\text{gr}$ .
4. Struktur perovskite yang dihasilkan adalah rombohedral dengan  $a = 7,7 \text{ Å}$  dan  $\alpha = 90,20^\circ$
5. Aktivitas perovskite sangat dipengaruhi oleh luas permukaan spesifik, struktur dan kadar ion dari penyusun kation B.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini merupakan bagian dari tesis program doktoral penulis di Université de Technology de Compiègne - Perancis. Untuk itu, penulis sangat berterima kasih kepada Prof. Dr. Pierre COURTINE atas bimbingannya selama percobaan dilakukan.

## DAFTAR PUSTAKA

1. D.B. Meadowcroft; "Low Cost Oxygen Electrode Materials"; *Nature*, vol. 226; 5248; p. 847 (1970)
2. W.F. Libby; "Promising Catalyst for Auto Exhaust"; *Science*; vol. 171; 3970; p. 449 (1971)

3. R.J.H. Voorhoeve; "Perovskite Related Oxides as Oxidation-Reduction Catalysts"; *Advanced Materials in Catalysis*; ed. J.J.Burton and R.L. Garten; Academic Press; London; p.129 (1977)
4. L.G.Tejuca, J.L.G.Fierro and J.M.D. Tascon; "Structure and Reactivity of Perovskite Type Oxides"; *Advanced in Catalysis*; vol. 36; p. 237 (1989)
5. R.J.H. Voorhoeve; J.P. Remeika and D.W. Johnson; "Rare Earth Manganites: Catalyst with Low Ammonia Yield in the Reduction of Nitrogen Oxides"; *Science*; vol. 180; 4081; p. 62 (1973)
6. J.G. Mc. Carty and H. Wise ; "Perovskite Catalysis for Methane Combustion"; *Catalysis Today*; vol. 8; p. 231 (1990)
7. D.J.Anderton and F.R. Sale; "Production of Strontium-doped Lanthanum Cobaltite Conducting Oxide Powder by Freeze drying Technique"; *Powder Technology*; vol 1; 79; p. 8 (1979)
8. P.H. Courty, H.Ajot, C.H. Marcilly and B. Delmon; "Oxydes mixtes ou Solution Solide sous Forme très Divisée Obtenues par Décomposition Thermique de Précurseurs Amorphes"; *ibid*; vol. 7; p. 21 (1973)
9. H.Arai, T.Yamada, K.Eguchi and T. Seiyama; "Catalytic Combustion of Methane over Various Perovskite-Type Oxides"; *Applied Catalysis*; vol. 26; p. 265 (1986)
10. D.J. Anderton and F.R. Sale; "Production of Conducting Oxide Powders by Amorphous Citrate Process"; *Powder Metallurgy*; no.1; p. 14 (1979)
11. M.S.G. Baythoun and F.R. Sale; "Production of Strontium-substituted Lanthanum Manganite Perovskite Powder by the Amorphous Citrate Process"; *J. of Materials Science*; vol. 17; p. 757 (1982)
12. M.P.Pechini; *United State Patent no. 3.330.697* (1967)
13. A. Wold and R.J. Arnott; *J.Phys. Chem. Solids*; vol. 9; p. 179 (1959)
14. Wuryaningsih; *Thesis Université de Technology de Compiègne* (1994)
15. E.G. Vrieland; "The Activity and Selectivity of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  in Lanthanum Calcium Manganites for Oxidation of Ammonia"; *J. of Catalysis*; vol. 32; p. 415 (1974)
16. H. Xian; *Thesis Université de Technology de Compiègne* (1990)